

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-2315

⑤ Int. Cl.³
C 08 G 59/40
59/50

識別記号

庁内整理番号
2102-4 J
2102-4 J

④ 公開 昭和56年(1981)1月12日

発明の数 1
審査請求 有

(全 6 頁)

⑥ アミンを含む液状硬化促進剤組成物

東京都新宿区大久保 2-33-36

⑦ 出願人 清野繁夫

東京都新宿区大久保 2-33-36

⑪ 特 願 昭54-78824

⑫ 出 願 昭54(1979)6月22日

⑭ 代理人 弁理士 古谷馨

⑬ 発明者 清野繁夫

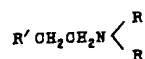
明 細 書

1. 発明の名称

アミンを含む液状硬化促進剤組成物

2. 特許請求の範囲

一般式



(但し、R はメチル基又はエチル基、R' はアルキル基である) で表わされる非環式3級アミン成分、液状の酸無水物又は液状の脂肪酸である酸成分、及び水酸基化合物成分を混合させることにより成るエポキシ樹脂用液状硬化促進剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

この発明は酸無水物によるエポキシ樹脂硬化において用いられる硬化促進剤組成物に関する。特に二液システムにおける硬化剤の長期貯蔵安定性と硬化促進作用を両立させた硬化促進剤組成物に関する。

従来からエポキシ樹脂と酸無水物硬化に関し

ては、エポキシ樹脂/液状酸無水物/硬化促進剤のいわゆる三液システムにおいて種々の3級アミン化合物が硬化促進剤として使用されており、高い促進効果をあげている。近來、液状酸無水物に予め硬化促進剤を添加、混合しておき、エポキシ樹脂/液状酸無水物+硬化促進剤の二液システムとして使用する要望が大きくなつて来ているが、通常硬化促進剤として用いられる環式3級アミン化合物を液状酸無水物に混じ、放置すると炭酸ガスを発生し、一部炭酸塩を生成し、結晶を生じたり、又高く増粘するなど不安定となり、使用不能な製品となることもある。酸無水物硬化剤のなかでは安定度の高いメチルヘキサヒドロ無水フタル酸でも時間の経過によつて粘度が高くなり不安定となる。このような欠点に対処するため、酸無水物を吟味し、液状酸無水物の合成原料であつて製品中に混入しやすい不純物である無水マレイン酸を除去したり、更に水又はアルコール類を添加する方法が提案されている(特開昭53-61,698、及び特

開昭54-53200号公報)。この方法においては3級アミン(ベンジルジメチルアミン、DMP-30、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどの環式3級アミンが例示されている)促進剤を含む硬化剤を得るためには、特に吟味された無水マレイン酸含量の少ない酸無水物を用いなければならない。

3級アミンとしては上記に例示した環式アミンの他に非環式アミンがあるが、例えばトリエタノールアミンは酸無水物によるエポキシ樹脂硬化の促進剤としては作用が弱く効果が低い。ジメチルアルキルアミンは硬化促進効果はあるが、そのまゝ酸無水物に添加した場合、硬化剤組成物の保存安定性に欠ける(本明細書の比較例ハ、ニ、ト、チ)。

本発明者は、二液システムを実現させるために、硬化促進作用と硬化剤の長期保存安定性を両立させることを鋭意検討の結果、3級アミンを直接に酸無水物に加えるのではなく、非環式の3級アミン成分を液状の酸成分及び水酸基化合物と共に混合して得られる硬化促進剤組成物を用いれば促進剤入りの液状酸無水物硬化剤組成物が安定に貯蔵に耐えることができ、且つエポキシ樹脂硬化に關しての促進作用にも優れていることを見出し本発明をなすに至つた。

本発明で用いられる非環式3級アミン成分は、一般式 $R'OH_2CH_2N\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}$ で表わされるジメチル又は

ジエチルアミノ化合物である。ここでRはメチル基又はエチル基、R'はヘキシル、デシル、セチルなどのアルキル基である。更に具体的に例示すればジメチルラウリルアミン、ジメチルオクタールアミン、ジメチルステアールアミンなどのジメチルアルキルアミン、ジエチルラウリルアミン、ジエチルセチルアミンなどのジエチルアルキルアミンなどである。これらの中でRがメチルのものの方がエチルのものより硬化促進作用が大きい。

R'によつて定まるアルキル基の種類はR^キの遠いほど大きな影響がないが、R'が小さすぎ

- 4 -

ると揮発性が大きくなり作業性を害し、一方R'が大きすぎるものは促進効果や溶解性に難があり、従つてR'の炭素数6~16のものが適当である。

本発明では硬化促進用の3級アミンとして上記ジメチル(又はジエチル)アルキルアミンを含むことを必須とするが、これら以外の従来用いられてきたものを含めて他の3級アミン化合物を併用することもできる。併用される3級アミン化合物とは次のような化合物を指す。即ち、ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール(DMP-30として一般に知られているので本文ではDMP-30と称す)、ヘキサメチレンテトラミン、N,N'-ジメチルピペラジン、トリエチレンジアミン、キノリン、N-メチルモホリン、N-エチルモホリン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、トリエタノールアミン、2-メチルイミダゾール、2-エチル

ル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、シアノエチル化2-エチル-4-メチルイミダゾール、シアノエチル化2-メチルイミダゾール及びシアノエチル化2-フェニルイミダゾールなどである。

酸成分として用いられるものを例示すれば、液状酸無水物としては3-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、ドデセニル無水コハク酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸とテトラヒドロ無水フタル酸の共融混合物などである。

液状の脂肪酸としてはカブロン酸、カプリル酸、カプリン酸、2-エチルヘキサノ酸、オレイン酸など、室温又は50℃以下の加熱で液状となる脂肪族モノカルボン酸が用いられる。ステアリン酸のように高融点のものは溶解性が悪く用いられない。酢酸のような低級脂肪酸を用いることもできるが臭気があるので揮発性が小

- 6 -

- 5 -

さい酸の方が好ましい。これらの酸成分は3級アミン成分の硬化促進作用を害しない範囲でその作用をやわらげ、酸無水物硬化剤組成物中の長期保存安定性に寄与しているものと思われる。酸成分とアミン成分との混合割合はpH試験紙(MRとBOGを使用)で測定したみかけpHが4.4~5.8、特に5.2~5.4の範囲になるような割合で加えるのが好ましい。

硬化促進剤の第3成分の水酸基化合物とは、ベンジルアルコール及び2-エチルヘキシルアルコールの如き1価のアルコール、エチレングリコール及びプロピレングリコールの如き2価アルコール、トリメチロールプロパン及びグリセリンの如き多価アルコール又ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及びポリカプロラク톤のように末端に水酸基を有する化合物などと、フェノール及びクレゾールなどのようなフェノール類で例示される液状又は低融点の水酸基を有する化合物である。水酸基化合物の使用量は非環式3級アミン成分と酸成分

- 7 -

促進剤の添加された液状硬化剤組成物を与える。硬化剤の主成分である液状酸無水物の例は先に硬化促進剤中の酸成分として説明した液状酸無水物の例と同じである。このようにして得た硬化剤組成物は長期間安定で貯蔵に耐え、二液システムのエポキシ樹脂硬化に用いられて、優れた硬化性能を発揮する。

本発明より以前において各種3級アミン化合物は、単独でもエポキシ樹脂の酸無水物硬化法促進剤として応用されているものが多く、促進効果の優れたものがあるが、単独ではジメチルアルキルアミンのように強塩基性でないものでも二液システム硬化剤の長期間の貯蔵安定は困難となる場合もある。

一方DMP-30と2-エチルヘキシル酸との塩のように元来エポキシ樹脂の硬化剤として使用されているものも液状酸無水物に混じて長期貯蔵安定な混合物を得ることも出来るが、本発明によつて得た促進剤と同等の促進効果を得るためには多量を添加しなければならない。又、酸

- 9 -

との合計量に対し0.3~3%当量の範囲である。これらの水酸基化合物は酸無水物やエポキシ基と反応し得る活性水素をもち、硬化反応の開始作用があると共に硬化剤組成物の粘度低下作用もある。

以上説明した非環式3級アミン成分、酸成分、水酸基化合物成分を混合すると少し発熱して硬化促進剤組成物が得られる。この組成物は非水性の液体なので正確なpHは求められないが、pH試験紙による変色域で判定したみかけpHが4.4~5.8の範囲にあるようにするのが望ましい。みかけpHが4.4以下の場合はエポキシ樹脂硬化の促進作用が劣り、5.8以上の場合に貯蔵安定性が悪くなるのでいずれも好ましくない。pHの調節兼硬化促進作用のためにp-トルエンスルホン酸などを加えることもできる。

このようにして得た硬化促進剤組成物は、エポキシ樹脂用として公知の液状酸無水物に添加することによつて(添加量はアミン成分として0.5~5部/エポキシ樹脂100部程度)硬化

- 8 -

酸無水物硬化促進剤としてオクタル酸錫及びオクタル酸亜鉛などのような有機金属塩もあり、液状酸無水物に混じて貯蔵安定な混合物が得られるが、有機金属塩を含む酸無水物によるエポキシ樹脂硬化物は加水分解を起こし易く、耐湿電気的特性は著しく低下する一方、促進効果は本発明によつて得た促進剤に比し低い。

このように従来技術においても二液システムの酸無水物硬化剤は一応得られていたが、あるものは貯蔵安定性において、他のものは硬化促進剤を多量に必要とする点において、更に他のものは硬化物の性質において欠点をもち、すべてを満足するものはなかつた。本発明は酸成分により作用をやわらげられた非環式3級アミン成分と水酸基化合物成分とを併用する液状硬化促進剤を提供するもので、これの使用により酸無水物硬化剤の貯蔵安定性、エポキシ樹脂の硬化特性、硬化物の性質のすべてを満足することに成功した。本発明の硬化促進剤はビスフェノール系、脂環系を問わず、すべてのエポキシ樹脂の

- 10 -

酸無水物による硬化促進に有効である。

以下、本発明を硬化促進剤の製造例、促進剤を添加した硬化剤組成物の貯蔵安定性試験及び製造直後及び貯蔵後の促進剤添加硬化剤組成物の使用例(エポキシ樹脂硬化物の製造例及び硬化物の特性試験)につき具体的に説明する。

尚、実施例の中で用いた原料については下記にまとめて説明する通りである。カッコ内は製造又は販売者である。

非環式3級アミン

DMLA ジメチラウリルアミン

環式3級アミン

DMP-50 2,4,6-トリス(ジメチルアミノ)メチルフェノール

液状酸無水物

キュラシド600 5-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸
(大日本インキ化学)

MOD 無水メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸
(日本化薬)

MH-700 4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸
(新日本理化)

-11-

5000ccのビーカーにジメチラウリルアミン40g、DMP-5050gを採り室温でよく攪き混ぜ、次いでポリカプロラクトン(分子量550のもの)50gを添加してよく攪き混ぜ、カプリン酸50g及びベンジルアルコール20gを添加し、室温で静かに攪拌すると、数分後に白濁が消えて発熱する(約45℃まで)。更に攪拌しつつ60℃の湯煎に移し10~15分攪拌をつづけ、湯煎から取り出して攪拌を止め、室温に戻す。混合物は淡黄色の粘度150~200cps(●25℃)の透明な液体。みかけpH5.4~5.6。

例3(硬化促進剤7DLの使用例)

例1で製造した硬化促進剤5Lを、液状酸無水物硬化剤キュラシド600又はMODと混合して二液システム用硬化剤組成物をつくつた。この硬化剤を用いてエポキシ樹脂硬化物をつくり、熱変形温度(HDT,℃)及び鉄/鉄の接着強さ(Ad,kg/cm²)を測定した。又、促進剤を加えた硬化剤組成物を1ヶ月、3ヶ月、6ヶ月保存して状態の観察(粘度は25℃、cps)とそれ

-13-

B-570 4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸
(大日本インキ化学)

エポキシ樹脂

エポコート828 ビスフェノールAグリシジルエーテル
(シエル化学)

OX-221 脂環系エポキシ樹脂(テツソ)

例1(硬化促進剤5Lの製造)

5000ccのビーカーにDMLA100g、キュラシド60060g、ポリエチレングリコール20g及び混合クレゾール20gを秤量し、室温でよく攪拌する。混合物は初め軽い白濁状態であるが、数分後発熱する(約40℃まで)。更に攪拌を数分間続け、湯煎で60℃まで昇温する間に白濁は消え淡黄色の透明な液体となるので、そのままの温度で10~15分攪拌を続け、湯煎よりビーカーを取り出し室温に戻す。粘度80~90cps(●25℃)。みかけpH5.4~5.8。みかけpHは東洋伊紙(株)製pHテスト紙で測定する。

例2(硬化促進剤7DLの製造)

-12-

用いたエポキシ樹脂の硬化により長期保存性を確認した。

比較のため同じ硬化剤(キュラシド600又はMOD)について3級アミン促進剤のDMLAを単独で加えた場合について同様の試験をした。DMLAを添加した硬化剤は調製直後に本発明の促進剤を添加したものとほぼ同等の性能を示したが、硬化剤を保存すると粘度が上つてきて3ヶ月では使用不能となつた。また1ヶ月では使用可能であつたが着色や硬化物の接着強さなどの点でやや劣つていた。

結果を第1表に示す。

例4(硬化促進剤7DLの使用例)

例2で製造した硬化促進剤7DLを用いて例3と同様の試験を行なつた。7DLの6phrにはDMLA約1.4phr、DMP約1.1phrを含有するので比較例ではその量をエポキシ樹脂100部あたり使用した。

結果を第2表に示す。

-14-

第 1 表 硬化剤組成物の保存安定性とそれを用いたエポキシ樹脂の硬化

硬化剤組成物 酸無水物/促進剤		硬化剤 硬化物	初 期	1ヶ月後	3ヶ月後	6ヶ月後
イ	キユラシド600/5L 80:5	状 態		淡 褐 色	淡 褐 色	淡 褐 色
		粘 度	70~80	粘度変らず	100~200	150~250
		H D T A d	148 210	148 215	148 208	148 208
ロ	MCD/5L 90:5	状 態		淡 褐 色	淡 黄 色	淡 黄 色
		粘 度	250~350	粘度変らず	320~400	480~550
		H D T A d	152 208	150 208	151 205	150 206
ハ (比較例)	キユラシド600/DMLA 80:2.5	状 態		赤 褐 色	赤 褐 色	—
		粘 度	70~80	粘度 4,000~6,000	粘度増大 使用不能	—
		H D T A d	135 202	128 186	—	—
ニ (比較例)	MCD/DMLA 90:2.5	状 態		暗 褐 色	暗 褐 色	—
		粘 度	250~350	粘度 150~250	結晶発生 使用不能	—
		H D T A d	143 206	133 191	—	—

注. 硬化剤組成物の量はエポキシ樹脂(エポコート828)100部あたりの使用量(phr)である。促進剤5Lの5phrはDMLA 2.5phrを含有する。可使時間は25℃においてイ,ロ,ハ,ニの順に2-2½日, 3½-4日, 2-2½日, 3½-4日であつた。硬化条件は全て100℃60分+150℃60分である。

-15-

第 2 表

硬化剤組成物 酸無水物/促進剤		硬化剤 硬化物	初 期	1ヶ月後	3ヶ月後	6ヶ月後
ホ	B-650/7DL 80:6	状 態		淡 褐 色	淡 褐 色	淡 褐 色
		粘 度	70~80	粘度ほとんど変らず	100~200	150~250
		H D T A d	150 215	150 212	150 210	148 210
ヘ	MCD/7DL 90:6	状 態		淡 黄 色	淡 黄 色	淡 黄 色
		粘 度	280~350	粘度ほとんど変らず	300~350	350~400
		H D T A d	154 210	154 214	152 215	152 208
ト (比較例)	B-650/DMLA DMP-30 80:1.4 1.1	状 態		明るい褐色 増粘甚しい	明るい褐色 増粘甚しい	左に同じ
		粘 度	70~80	8,000~10,000	結晶発生 使用不能	—
		H D T A d	148 210	131 192	—	—
チ (比較例)	MCD/DMLA DMP-30 90:1.4 1.1	状 態		暗 赤 色	暗 赤 色	左に同じ
		粘 度	250~300	若干結晶発生 200~250	結晶やや増加 使用不能	—
		H D T A d	152 205	140 190	—	—

注. 可使時間は25℃においてホ,ヘ,ト,チの順に夫々2日,3日,2日,3日であつた。硬化条件,略号,単位など全て例3と同じである。

-16-

例 5

DMLA の代りにジエチルダシルアミンを用いた他は例 1 と同様にして促進剤を得、その 5 部を液状酸無水物 MH-700 85 部と混合した。この硬化剤をビスフェノール系エポキシ樹脂 (エピコート 828) 100 部の硬化に用いたところ可成時間 29~30 時間であつた。150℃、30 分処理して得た硬化物の熱変形温度は 124℃、鉄/鉄接着強さ 19.6 kg/cm² であつた。

例 6

例 1 で得た促進剤 5 L の 3 部を液状酸無水物 B-570 120 部と混合して得た硬化剤組成物を用いて、脂環系エポキシ樹脂 (OX-221) 100 部を硬化した。硬化物の HDT 170℃、接着強さ Ad 17.6 kg/cm² であつた。

特許出願人 清 野 繁 夫
代 理 人 古 谷 肇